

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-179540

(43)Date of publication of application : 06.08.1987

---

(51)Int.Cl.

C08J 9/26  
B01D 13/00  
B01D 13/04  
C08F255/00  
C08F259/08

---

(21)Application number : 61-022347

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1986

(72)Inventor : MIURA MORIKAZU  
TOYOMOTO KAZUO

---

### (54) NONADSORPTIVE HYDROPHILIC MEMBRANE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled hydrophilic membrane which excels in water permeability and retentivity and stain resistance and can be used continuously and repeatedly and can be easily handled, by graft-polymerizing a monomer having a neutral OH group with a porous membrane obtained from, e.g., a polyolefin.

**CONSTITUTION:** A graft-polymerizable monomer having at least one neutral OH group or a functional group as its precursor (e.g., allyl alcohol or vinyl acetate) is graft-polymerized with a hydrophobic porous membrane obtained from a polyolefin, an olefin/halogenated olefin copolymer, polyvinylidene fluoride or the like to obtain the titled hydrophilic membrane having a three-dimensional network structure and a neutral OH group content of 0.1W5 meq per g of the membrane and being in the form of a flat film, a tube, especially, a hollow yarn of an inside diameter of 0.1W10mm and a thickness of 0.05W5mm.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-179540

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月6日

C 08 J 9/26

CES

8517-4F

B 01 D 13/80

B-8014-4D

13/84

G-8314-4D

C 08 F 255/00

MQC

6681-4J

259/00

MQJ

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑯ 発明の名称 非吸着性親水性膜

⑰ 特 願 昭61-22347

⑱ 出 願 昭61(1986)2月4日

⑲ 発 明 者 三 浦 司 和

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 発 明 者 豊 本 和 雄

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 星 野 透

## 明 証 書

## 1. 発明の名称

非吸着性親水性膜

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基材膜の材質が、ポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ中性ヒドロキシル基含有率が、膜/グラム当たり0.1ないし5ミリ当量である平均孔径0.01 $\mu$ ～5 $\mu$ 、空隙率30ないし80%の非吸着性親水性膜の製造方法において、実質的に三次元網目構造を有する上記材質の多孔膜に、電解性染料を吸附させることにより、中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーをグラフトさせることを特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。

(2) 側鎖がビニルアルコールの単量体あるいは重合体、又はアクリルアルコールの単量体あるいは重合体である特許請求の範囲第1項記載の非吸着性親水性膜。

(3) 膜の孔隙率が実質的に三次元網目構造を有し、膜形状が内径0.1～10 $\mu$ 、厚み0.05～5 $\mu$ の中空糸状である特許請求の範囲第1項記載の非吸着性親水性膜。

(4) 基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ、中性ヒドロキシル基含有率が、膜/グラム当たり0.1～5ミリ当量である平均孔径0.01～5 $\mu$ 、空隙率30～80%の非吸着性親水性膜の製造方法において、実質的に三次元網目構造を有する上記材質の多孔膜に、電解性染料を吸附させることにより、中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーをグラフトさせることを特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。

(5) 中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーがアクリルアルコールである特許請求の範囲第2項記載の非吸着性親水性膜の製造方法。

(6) 基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ、中性ヒドロキシル基含有率が、膜/グラム当たり

特開昭62-179540(2)

0.1〜5ミリ当量である平均孔径0.01〜5μ、  
孔径20〜80μの非吸着性親水性膜の製造方法  
において、実質的に三次元的な構造を有する  
上記材料の多孔質に、親水性物質を浸透させる  
ことにより、中性的ヒドロキシル基前駆体を有  
するグラフトモノマーをグラフトさせ、その  
基前駆体を中性ヒドロキシル基へ誘導すること  
を特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。

(例) 中性ヒドロキシル基前駆体を有するグラフト  
性モノマーが酢酸ビニルであり、酢酸体の中性  
ヒドロキシル基への誘導がエステル結合の加水  
分解である特許請求の範囲第4項記載の非吸着  
性親水性膜の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新薬工業等における各種薬品よりな  
る注射薬、糖液、パルス液、又は用水等の除菌、  
除菌粒子除去に好適な親水性多孔質及びその製造  
方法に関する。

膜バイオリアクターへの適用や、無菌化装置等へ  
の応用等、飛躍的に医療分野が拡大した。た  
だし、前記の中空糸状膜はほとんどがポリオレフ  
インの膜から成り立っており、本来親水性である  
ので、実用に採用するには、あらかじめエチルア  
ルコール等で一時的に膜を濡らしておく必要があ  
り、更にその途中で膜を乾燥させることは極力防  
ぐ必要があり、かつ、使用中、溶媒成分の膜への  
浸透の可能性もあり好ましいものではなかった。

実際に、糖液や注射薬は比較的高価なために、  
できるだけカールドアップ量が少なく、かつ、取  
扱いが簡便であることが必要で、そのために膜  
が乾燥状態でもそのまま直ちに使用できることが  
必須条件となりつつある。

なお、このポリオレフィン製の中空糸状膜の他、  
ポリビニルアルコール改質膜も上市されているが、  
本来その有する塩基的性質の他に、一旦乾燥した  
塩基性的性質が更に弱くなり、繰返し安定して使  
用することは事実上不可能で、輸液製品のファイ  
ナルフィルター等にはほとんど使用されていない。

#### (従来の技術)

従来、製薬工業においては、その製造された各  
種薬品より、菌又は微粒子を除去するに際し、多  
くのミクロフィルターが使用されている。

それらのミクロフィルターには多くのタイプの  
平膜(ディスク状)又はブリーフ状のカートリッ  
ジよりなる親水性膜が使用されてきた。この理由  
は、それらの使用が大部分は1回限りの使用で終  
り、ほとんどが廃棄されてしまう、所謂ダイスボーザ  
タイプの用途にしか適用されないものであつて、  
繰返し使用するか、長期間連続又は断続的に使用  
する用途では適用され得なかつた。この繰返し使  
用又は長時間使用のために、最近、中空糸状のミ  
クロフィルターが実用化されつつある。この中空  
糸状ミクロフィルターは、その膜形状の利点の故  
に、所謂クロスフローと称される平行流方式が可  
能で、膜面への汚染物(菌又は微粒子)の付着の  
防止が可能で、かつ、逆洗洗浄等により透過性能  
を回復せしめることができる。

この中空糸ミクロフィルターの出現により、所

一方、ポリオレフィン中空糸状膜を化学修飾す  
ることによつて親水性をはかる方法が数多く提案  
されている。その具体例はポリオレフィンに硫酸  
又は無水硫酸、クロルスルホン酸等によるスルホ  
ン化、又はアクリル酸等をグラフトすることによ  
りスルホン基又はカルボキシル基を導入する方法  
である。この方法によれば、一つの親水化の目的  
には到達し、一部の純水製造、その他イオン交換  
等付加機能を与える目的には適している。

しかし、それらの膜で例えば、蛋白質、アミノ  
酸、塩類等を加えた溶液を精製しようとする場合  
には、通過後、溶液が膜への吸着、反応等のため  
に変質することがしばしばであつた。このことの  
ために、その優れた機械的性質にも拘わらず、味  
液、注射薬等の精製には使用することが不可能で  
あつた。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明は、新薬工業等の糖液、注射薬等の薬液  
中より菌又は微粒子を除去精製するに際し、長時  
間繰返し使用でき、かつ、実が乾燥状態のままでも

## 特開昭62-179540(3)

直ちに使用可能であり、更に所望が実現しない、  
従つて有用なミクロフィルタ膜を提供すること  
にある。

(問題点を解決するための手段)

ここに本発明者は、上記課題を解決するミクロ  
フィルタ膜を鋭意研究した結果、以下の手段に  
より達成せられることが判つた。

すなわち、濾材膜の材質がポリオレフィン又は  
オレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、  
又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性  
ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ  
平均ヒドロキシル基含有率が、膜1グラム当たり  
0.1ないし1ミリ当量である平均孔径 $0.1\sim 5\mu$ の  
多孔膜よりなる濾材膜を形成することによって、  
極めて効果的に課題が解決されることが判  
つた。

以下本発明について更に具体的に詳細に説明する。

本発明においてグラフト処理される膜としては、  
ポリオレフィン、オレフィンとハロゲン化オレフ  
インとの共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の膜

ン、プロピオン酸ビニル等のビニールエステル類  
が挙げられる。特に好ましいのは不飽和結合を有  
するアルコール類及びエノールエステル類である。  
例えばアリールアルコール等を前記疎水性膜へグラ  
フトすることにより、又、酢酸ビニル等をグラフト  
し、その後加水分解させることにより、所望と  
する中性水酸基を含む側鎖をもつ非吸着性親水性  
膜を得ることができる。しかも、このようにして  
得られたものについては2-ヒドロキシエチル-  
アクリレート等を用いた場合と異なり、エステル  
結合を有しないため、側鎖は化学的に極めて安定  
であり、酸、アルカリ等の条件下においても容易  
には化学変化を起こさない。

かくして得られた側鎖中のヒドロキシル基は  
任意にその量を調節できるが、本発明の効果と  
して、膜1グラム当たり0.1ないし1ミリ当量、好  
ましくは0.1ないし1ミリ当量が必要である。

ここで、膜1グラムとは、膜のかなりマクロ的  
な量を基準にした節のことであり、例えば膜の  
面の一部、又は内部の一部だけを取り出した量を

水性多孔膜であることが必要で、これは濾材膜と  
して必要な機械的性質の保持に役立つ。

ここで、前記のポリオレフィン、オレフィンと  
ハロゲン化オレフィンとの共重合体の具体例とし  
ては、ポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレン、  
ポリプロピレン、ポリブチレン又は前記の2種以  
上の混合物又はエチレン、プロピレン、ブテン、  
ヘキセン、アトラフルオロエチレン、クロロトリ  
フルオロエチレンの2種以上の混合物よりなる共  
重合体等、又はポリフッ化ビニリデン樹脂が採用  
される。

次に、これらの疎水性膜にグラフトされるモノ  
マーとしては、1種以上の中性ヒドロキシル基(ア  
ルコール性水酸基)あるいはその前駆体となる官  
能基を有し、かつ、グラフト可能でなくてはな  
らない。具体的に、2-ヒドロキシエチル-ア  
クリレート、2-ヒドロキシエチル-メタクリレ  
ート等のアクリル酸又はメタクリル酸と各種アル  
コールのエステル類、及びアリールアルコール等の  
不飽和結合を有するアルコール類、及び酢酸ビニ

ルのことではない。濾材膜の優れた機械的性質を保  
持したまま親水性化処理されるには、できるだけ  
の膜面により優先的にグラフトされたほうが目的  
を達しやすい。したがって、ここで言う濾材膜1  
グラムと言う意味は膜の全面にわたって平均に均  
等に処理された値を示しており、ごく微視的な観点  
での重量を意味していない。

本発明によつてグラフト処理された多孔膜は、  
平均孔径 $0.1\mu$ ないし $5\mu$ の範囲にある。ここで  
平均孔径とは、ASTM D314-70に記載されてい  
る方法で得られた値を指しており、通常エアーフ  
ロー法と呼ばれ、空気圧を覚えて乾燥機と透過機  
の空気透過速度を測定し、その比から求めるもの  
である。

本発明における平均孔径の範囲は実用性上から  
設定されたものであり、これ以外の範囲では透過  
速度もしくはろ過精度等の面で不適当である。

次に、本発明によつて得られた多孔膜の空孔率  
はより小さいものが多い。ここで、空孔

## 特開昭62-179540(4)

器とは、あらかじめ器を水等の液体に浸漬し、その後乾燥して、その前後の重量変化から測定されたものである。多孔質が本発明の範囲以外では、それぞれ透過速度、機械的強度等の点で好ましくない。

本発明で得られた多孔質のベースとなる素材類の孔構造としては、種々の成形加工によつて得ることができる。具体的には、所謂溶解法や電子線照射硬化化学処理で作られたエッチング法等も適用可能であるが、孔構造としては、結晶法やエッチング法などにより得られた微孔貫通型の多孔質造よりも、例えば特公開59-37292号、特公開60-957号公報及び特公開67-17460号公報に示されたクロム酸分離法や重合抽出法などにより形成される三次元網目構造を有するものが好ましい。特に、特開昭59-131025号公報に示された構造体の製造技術が確立することによつて本発明の意義が明確化し、従来技術では得られない優れた性能を有する材料の製造方法を適応することができた。

フト重合させる前照射法があるが、同時照射法では多孔性基材へのモノマーのグラフト重合が進行すると同時に、グラフト重合に関与しないモノマーのみが単独重合し、多孔性基材の空孔を閉塞するという問題が生じるので、前照射法が好ましい。前照射法では、多孔性基材にモノマーを接触させる以前に基材にあらかじめ放射線を照射し、モノマーと接触させるまでの間マイナス10℃以下に保ち、50℃以下、好ましくは15℃〜30℃の低温でモノマーと接触させてグラフト重合を行なう。放射線を照射したのちに多孔性基材を低温保存しない場合は、生成ラジカルが急速に減衰し、短く(25℃で)30分経過するとその数は半分になる。更に、それと同時に生成ラジカルが微量の酸素と反応し、目的物質の耐熱耐薬品性を損なうという欠陥を生じる。又、グラフト重合温度が60℃以上になると、グラフト重合にあらずからないモノマーの自発熱重合物が生成し、多孔性基材の空孔を閉塞するとか、反応後の後処理工程では抽出されない非熱重合物が親水化の後で

多孔性基材の形状は、平板状、チューブ状、中空球状のいずれも適用可能であるが、本発明の目的として内径4/ないし10ミリ、厚み0.5ないし1.5ミリの形状を有する中空系タイプのものが好ましい。

本発明の親水性質の記録法を基材面にグラフトさせる方法には、化学処理法等の方法もあるが、最も有効的には電離放射線を基材面に照射せしめる方法が最も良い。この方法では溶媒等を化学的に劣化せしめることが少ないこと、フリーの重合体が出来にくいこと及びかくして製造された多孔質は、機械的、化学的にも優れており、用途範囲も広い。

用いられる電離放射線は、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、加速電子線、X線などであるが、実用的には電子線又は $\gamma$ 線が好ましい。グラフト重合させる方法としては、多孔性基材とモノマーの共存下で放射線を照射し、グラフト重合させる同時照射法と、多孔性基材のみにあらかじめ放射線を照射し、その後多孔性基材にモノマーを接触反応させてグラ

フしてきて二次公害の原因となる、といった問題が生じる。

以下、実施例により本発明の構成及び効果を具体的に述べるが、いずれも本発明を限定するものではない。

## 【実施例】

## 実施例1及び比較例1、2

微粉硅胶(ニブソルVN5LP)2.2g重量部、ジブチルフタレート(DBP)5.5g重量部、ポリプロピレン樹脂粉末(塩化炭素ポリプロピレン-M5331)1.5g重量部の組成物をあらかじめ予備混合した後、30×5二軸押出機で内径0.7mm、厚み0.25mmの中空糸状に押出した後、1.1メートルクロムスタン(フロコセンVQ(商品名))中で60分間浸漬しDBPを抽出した後、更に再度60℃の苛性ソーダ水溶液中に約20分間浸漬して微粉硅胶を抽出したと、水洗、乾燥した。かくして得られた多孔質に、電子線加速器(加速電圧1.5MeV、電子線電流1mA)を用いて空気雰囲気下100kGyで照射した後、あらかじめ溶解液

## 特開昭62-179540(5)

量を $0.1\text{g}$ 以下にした後、ビニル基に基いてグラフトさせた。

このグラフト膜を更に $30^\circ\text{C}$ の苛性ソーダ $30\text{g}$ の水溶液で $24$ 時間反応させ、平均孔径 $0.5\mu$ 、空孔率 $62\%$ 、ヒドロキシル基 $2.5\text{mmol/g}$ 当量/グラム膜の実施例膜を得た。

比較のために、実施例と同じ条件下で得た、抽出された未反応ポリプロピレン中、抽出率 $34-57\%$ （公報、実施例6）と同じような方法でスルホン化を行い、スルホン基 $0.5\text{mmol/g}$ 当量/グラム膜（平均孔径 $0.4\mu$ 、空孔率 $65\%$ ）の比較例1の膜を得た。

なお、実施例膜において、DBP、加水分解を抽出した後の未反応膜を比較例2の膜として以下の実験で実証した。

なお、ここで実施例膜のヒドロキシル基、及び比較例膜のスルホン基の定量は以下によった。

〔ヒドロキシル基の定量〕

アルカリ処理後の膜を十分に水洗、乾燥した後、無水加酸-ピリジン溶液（ $1:3$ 容重比）を逐次

加え、密封容器中で $60^\circ\text{C}$ 、 $2.5$ 時間反応する。反応液を加えて過剰の加水分解を完全に実えて、メレンホルムとフェニルブルーの混合指示薬を加え、無水加酸アルカリを用いて滴定した。（スルホン基の定量）

スルホン化多孔膜を $1\text{N HCl}$ 水溶液に浸漬しH型とした後、水洗し、次に $1\text{N CaCl}_2$ 水溶液へ浸漬、遊離した $\text{HCl}$ を $0.1\text{N NaOH}$ 水溶液を用い、フェノールフタレインを指示薬として滴定した。

上記3種の膜の透過特性を例1膜に示す。

（以下空白）

第1表

	実施例1	比較例1	比較例2
初期排水量 ( $\text{g/hr. at } 1\text{atm}$ )	1700	1600	1700
乾燥後の透水保持率 (%)	90	85	0
グロスカット率 (%)	100	100	100
リークイン透過率 (%)	100	85	97
膜のpH変化	なし	あり	なし

例1)  $25^\circ\text{C}$ 、差圧 $740\text{mmHg}$ にて測定。

例2)  $100^\circ\text{C}$  真空槽中で $24$ 時間乾燥後の乾燥膜に対する初期排水量比。

例3) グロスユニフォームラッタス $0.1\text{mm}$ 以下の光透過率からの透過効率。

例4)  $1\text{mm}$ リークインの初期の原液に対する透過率。

第1表のデータは、本発明実施例の得られた多孔膜の特性の一環を示している。

## 実施例1.1及び比較例1

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（商品名アフロン COP） $33.2$ 重量部、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー（商品名ダイフロイル $20$ ） $33.4$ 重量部、シリコンオイル（商品名SP-96） $4.5$ 重量部、微粉シリカ $14.9$ 重量部を予備混合後、実施例1とは同じ抽出液で抽出後、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー、シリコンオイル、微粉シリカを抽出し、実施例1と同じ操作で平均孔径 $0.4\mu$ 、空孔率 $62\%$ 、ヒドロキシル基含有量 $4.0\text{mmol/g}$ 当量/グラム膜なる実施例膜を得た。

例1.1、実施例1における脚注ビニルの代わりにトリフルオロアルコールをグラフトさせ、 $2.5\text{mmol/g}$ 当量/グラム膜の実施例膜（平均孔径 $0.4\mu$ 、空孔率 $40\%$ ）を得た。

前記二つの実施例膜の透過特性は例2表の如くであった。なお、参考のために、与えられている改良ポリビニルアルコール膜（タレスP-401）を比較例として示した。

表 2

	実施例 2	実施例 3	比較例 3
透 水 量 ( $\text{L/hr.m}^2.\text{atm}$ )	1,300	1,400	350
ノックアウト率 ( $0.22 \mu$ )	100	100	99

なお、前記の実施例 2、3 の膜に 1 本の T-7  
（ノックアウトモデル）を通して透過速度、保持率を測  
定したところ、 $4 \text{ ml/min}$  通過した後、その保持率は  
それぞれ 90、63% であった。その後これを脱脂  
ソーダ水溶液及び高気圧洗浄機で洗浄後その透過  
速度を測定したところ、それぞれ 100%、98% に  
回復した。

この事実、本発明は実際の劣化過程によつ  
て繰返し使用できることを示すものである。

## 〔発明の効果〕

本発明の膜は、乾燥後の透水係数が高く、使  
用中外部からの汚染が少いため、劣化の劣化の  
劣化ファイナルフィルタに用いた場合、繰返し

特開昭 62-179540 (8)

使用でき、特にプラントに組み込んで連続使用で  
きるのも、本発明の膜に於いて、膜の劣化の回復に  
が非常に簡単になり、省力化が図られた点で、そ  
の効果は大である。

発明者 旭化成工業株式会社  
代理人 弁護士 星 野 浩